



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09B 67/38, 67/46, C09D 11/00, D06P 1/00, B41M 5/38</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/24850</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1998 (11.06.98)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06420</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 49 802.3      2. Dezember 1996 (02.12.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENS, Rüdiger [DE/DE]; Medicusstrasse 12; D-68165 Mannheim (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06420</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 49 802.3      2. Dezember 1996 (02.12.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENS, Rüdiger [DE/DE]; Medicusstrasse 12; D-68165 Mannheim (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06420</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 49 802.3      2. Dezember 1996 (02.12.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENS, Rüdiger [DE/DE]; Medicusstrasse 12; D-68165 Mannheim (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: DYE PREPARATIONS CONTAINING METHINE DYES</p> <p>(54) Bezeichnung: FARBSTOFFZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND METHINFARBSTOFFE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns dye preparations which contain, in each case relative to the weight of the preparation, between 0.1 and 30 wt % of one or a plurality of methine dyes, between 0.1 and 20 wt % of a dispersant based on an arylsulphonic acid-formaldehyde condensation product, or between 0.1 and 20 wt % of a water-soluble dispersant based on alkoxylated phenols and optionally water. The invention further concerns the use of these dye preparations as inks in the ink-jet process and for textile sublimation transfer printing.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Methinfarbstoffe, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren und für den textilen Sublimations-Transferdruck.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Farbstoffzubereitungen, enthaltend Methinfarbstoffe

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Methinfarbstoffe, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfon-

10

säure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren und für den textilen Sublimations-Transferdruck.

15

Aus der EP-A-655 527 sind bereits Farbstoffzubereitungen, enthaltend Dispersionsfarbstoffe und spezielle Dispergiermittel, bekannt.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend Methinfarbstoffe, insbesondere auf Pyridinbasis, bereitzustellen. Die neuen Farbstoffzubereitungen sollten sich vorteilhaft für die Anwendung im Ink-Jet-Verfahren sowie beim textilen Sublimations-Transferdruck eignen.

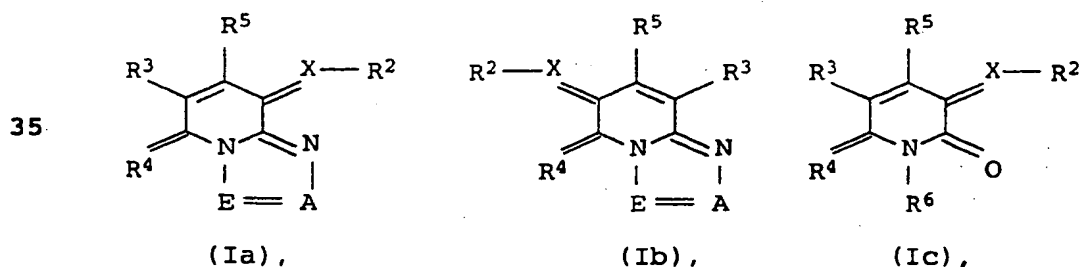
25

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffzubereitungen gefunden.

Geeignete Methinfarbstoffe sind insbesondere Pyridinfarbstoffe.

30

Diese gehorchen z.B. der Formel Ia, Ib oder Ic



40

worin

X Stickstoff oder CH,

45

einer der beiden Reste A oder E Stickstoff und der andere

einen Rest der Formel C-R<sup>1</sup>, in der R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hydroxy steht,

5

R<sup>2</sup> einen Rest aus der Benzol-, Indol-, Chinolin-, Amino-naphthalin-, Pyrrol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Amino-thiophen- oder Diaminopyridinreihe,

10 R<sup>3</sup> Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,

R<sup>4</sup> Sauerstoff oder einen Rest der Formel C(CN)<sub>2</sub>, C(CN)COOL<sup>1</sup> oder C(COOL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, wobei L<sup>1</sup> jeweils für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder Phenyl steht,

15

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

20

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy oder

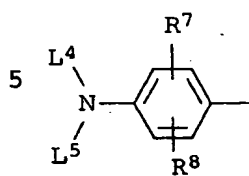
25 einen Rest der Formel NL<sup>2</sup>L<sup>3</sup>, wobei L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-

30 carbonyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Succinimido, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phthalimido oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, stehen, bedeuten.

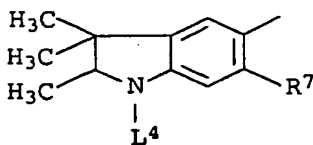
40

45

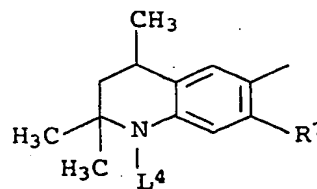
Wichtige Reste  $R^2$  sind z.B. solche der Formeln II bis IIj



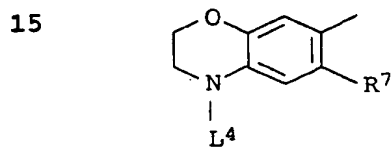
(IIa)



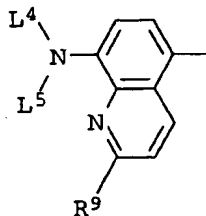
(IIb)



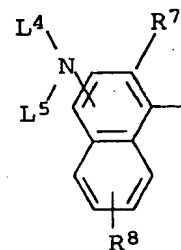
(IIc)



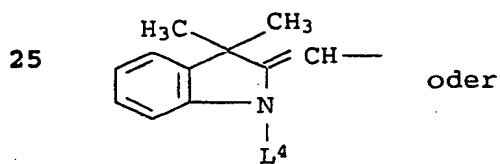
(IIId)



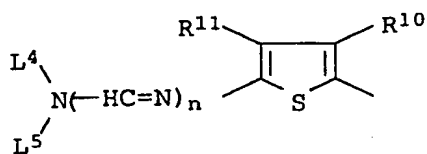
(IIe)



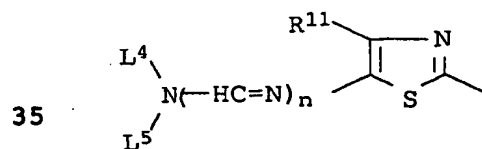
(IIIf)



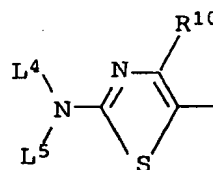
(IIg)



(IIh)



(IIi)



(IIj)

worin

n 0 oder 1,

45

- R<sup>7</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, das durch Hydroxy substituiert sein kann, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, Formylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino-sulfonylamino oder den Rest -NHCONHQ, -NHCOQ oder -NHCO<sub>2</sub>Q, wobei Q die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,
- R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy,
- L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,
- R<sup>9</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl,
- R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monoalkylamino und
- R<sup>11</sup> für Cyano, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten z.B. gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylaminocarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyloxy, wobei die Alkylkette der beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls durch ein oder vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Halogen, Hydroxy oder Cyano in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel ein bis drei, vorzugsweise ein oder zwei, Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind solche Alkylreste bevorzugt, die durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind.

5

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenyl- oder Pyridylreste auftreten, so können als Substituenten z.B.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, oder Carboxyl in Betracht kommen. Die

10 Phenyl- oder Pyridylreste weisen dabei in der Regel ein bis drei Substituenten auf.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

15

Geeignete Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, Q, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup>, sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

20 Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, Q, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl,

25 Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl.

Reste R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> sind weiterhin z.B. Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl. (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Iso-

30 decyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

35 Reste L<sup>1</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, Q, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl,

40 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl oder 4,8-Dioxadecyl.

45

Reste R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> sind weiterhin z.B. 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, 11-Oxahexadecyl, 13-Butyl-11-oxaheptadecyl oder 4,11-Dioxapentadecyl.

5

Reste R<sup>3</sup>, R<sup>11</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

10 Reste R<sup>11</sup> sind weiterhin z.B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl oder N-Methyl-N-butylcarbamoyl.

15 Reste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

Reste R<sup>10</sup> sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio oder sec-Butylthio.

20

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>10</sup> sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl,

25 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Formyloxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Acetyloxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Propionyloxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Carboxyphenyl.

30 Reste L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind weiterhin z.B. 2-Chlorethyl, Trifluormethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 3-Benzoyloxypropyl, Phenoxyethyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-4-oxahexyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder

35 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl oder 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

45 Reste L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl,



Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cycloheptylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Tolylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl, Thien-2-ylcarbonyl oder Thien-3-yl-  
5 carbonyl.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und Y sind weiterhin z.B. Pyridyl, 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl oder 2-, 3- oder 4-Methoxypyridyl.

10 Reste L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylcyclopentyl oder Methylcyclohexyl.

Reste R<sup>7</sup> sind z.B. Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino, Isopropylsulfonylamino, Butylsulfonylamino,  
15 Mono- oder Dimethylaminosulfonylamino, Mono- oder Diethylaminosulfonylamino, Mono- oder Dipropylaminosulfonylamino, Mono- oder Diisopropylaminosulfonylamino, Mono- oder Dibutylaminosulfonylamino, (N-Methyl-N-ethylaminosulfonyl)amino, 2-Hydroxyethoxy, 2- oder 3-Hydroxypropoxy oder 2- oder 4-Hydroxybutoxy.

20

Reste R<sup>10</sup> sind weiterhin z.B. Fluor, Chlor, Brom, Benzyl, 2-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethoxybenzyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Heptylamino, Octylamino oder  
25 2-Ethylhexylamino.

Wenn L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> oder L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> jeweils zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome  
30 enthält, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyll, Piperidinyll, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

Bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in  
35 der R<sup>3</sup> Cyano bedeuten, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

Weiterhin bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in der R<sup>4</sup> Sauerstoff bedeutet, in den erfindungsgemäßen  
40 Farbstoffzubereitungen verwendet.

Weiterhin bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in der R<sup>5</sup> Methyl bedeutet, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

45

Weiterhin bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ic, in der R<sup>5</sup> Trifluormethyl bedeutet, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- 5 Weiterhin bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in der R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl, deren Alkylkette jeweils durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Phenyl  
10 oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, bedeuten, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- Insbesondere bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib  
15 oder Ic, in der R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu zwölf Kohlenstoffatome aufweisen, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl bedeutet, in den  
20 erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- Weiterhin bevorzugt werden Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in der R<sup>2</sup> einen Rest aus der Anilin- oder Thiazolreihe, insbesondere einen Rest der Formel Va oder Vj, bedeutet, in den  
25 erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- Wenn der Pyridinfarbstoff in der Farbstoffmischung ein Triazolo-pyridinfarbstoff der Formel Ia oder Ib ist, werden insbesondere solche der Formel Ia, in der A einen Rest der Formel C-R<sup>1</sup> und E  
30 Stickstoff bedeuten, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- Besonders bevorzugt werden weiterhin Pyridinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic, in der R<sup>2</sup> einen Rest der Formel Vj bedeutet, worin  
35 L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> unabhängig voneinander jeweils für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und R<sup>10</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen, in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen verwendet.

- Die Pyridinfarbstoffe der Formel I sind an sich bekannt und beispielsweise in der US-A-5 079 365, WO-A-95/17470, WO-A-95/22581  
40 oder in der älteren Patentanmeldung EP-A-727 463 beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

- Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, in denen 99 % der in der  
45 Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.

Vorzugsweise verwendet man als Dispergiermittel ein Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, das einen Gehalt von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispergiermittels, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus aufweist.

Als Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate werden vor allem solche mit einem maximalen Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 10 40 Gew.-% verwendet.

Als Ausgangsprodukt für die Arylsulfonsäuren kommt insbesondere ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Cracken von Leichtbenzin an. Sie werden z.B. in der DE-A-2 947 005 als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normaldruck (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

35	Gew.-% in der Aromatenfraktion
Naphthalin	30-55
2-Methylnaphthalin	5-15
1-Methylnaphthalin	4-10
Inden	3-10
40 Diphenyl	1- 5
Methylinden	1- 5
Acenaphthen	1- 4

Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methylindan, Di-

methylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylol, Tetralin, Styrol, Methyläthylbenzol, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Acenaphthylen und Toluol.

- 5 Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der  $\alpha$ - zu den  $\beta$ -Isomeren 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

- Geeignete aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenyllessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Diphenyllessigsäure, m-Hydroxybenzoesäure, Benzoltetracarbonsäure oder Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, 15 Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

- Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte 20 aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotridecansäure. 25

- Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden 30 Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalze in Betracht, die beispielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, 35 Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen, wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, erhältlich sind.

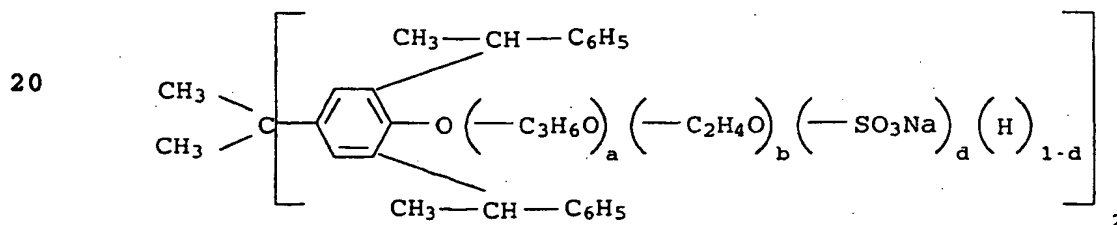
- Besonders bevorzugt werden Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, 40 Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure in den Dispergiermitteln verwendet.

- In den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen kommen vorzugsweise 45 solche Dispergiermittel zur Anwendung, die

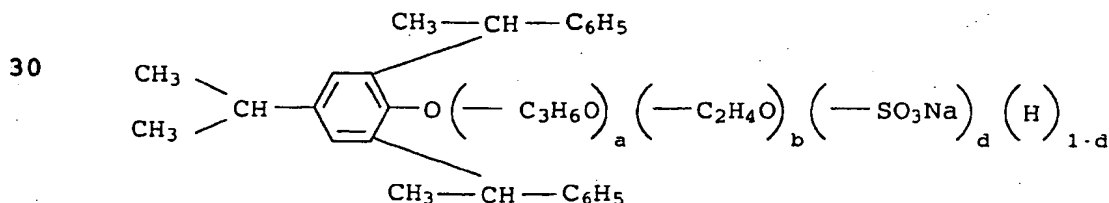
- A) 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und
- B) 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus enthalten.

Bei den erfindungsgemäß als Dispergiermittel zur Anwendung gelangenden Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten handelt es sich um an sich bekannte Produkte. Sie sind z.B. in der US-A-5 186 846 beschrieben.

Vorzugsweise verwendet man als wasserlösliche Dispergiermittel auf Basis von oxalkylierten Phenolen, solche der Formel III oder IV



(III)

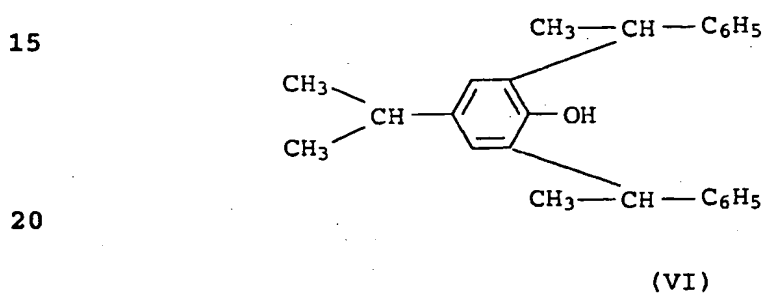
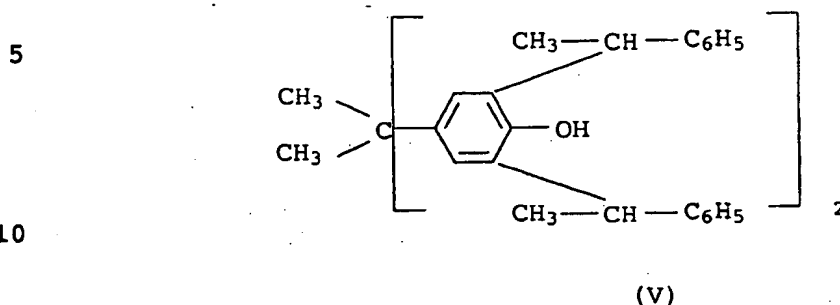


(IV),

worin

- a 0 bis im Mittel 125,
- b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle  $b > 37$ , das Verhältnis  $b:a$  mindestens 1:1 ist, und
- d 0 oder 1 bedeuten, oder deren Gemische

Die Produkte der Formel III und IV werden durch Umsetzen der Phenol derivate der Forme V oder VI



mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit  
 25 Ethylenoxid oder durch Umsetzen von V und/oder VI mit Ethylenoxid  
 erhalten. Gegebenenfalls werden die Addukte mit Chlorsulfonsäure  
 oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäure-  
 halbester umgesetzt und die erhaltenen Halbester mit alkalisch  
 wirkenden Mitteln neutral gestellt.

30 Die Phenole der Formel V und VI werden durch Umsetzen von Phenol  
 oder 2,2-(p,p'-Bishydroxydiphenyl)propan mit 3 oder 4 mol Styrol  
 in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten. Die Phenole  
 V und VI werden nach bekannten Verfahren zuerst mit Ethylenoxid  
 35 oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch  
 wirkenden Katalysatoren zu den entsprechenden Oxalkylierungspro-  
 dukten III und IV mit  $d=0$  umgesetzt. Die Oxalkylierung kann z.B.  
 nach dem in der US-A-2 979 528 beschriebenen Verfahren erfolgen.  
 Für den Fall, daß  $b > 37$  ist, muß der Quotient

40

$$\frac{b}{a} > 1 \text{ sein.}$$

Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylye-  
 45 rungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid herge-  
 stellt, wobei die Menge so gewählt werden kann, daß alle freien  
 Hydroxygruppen oder nur ein Teil sulfatiert wird. Im letzteren

- Fälle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel III und IV, die freie und sulfatierte Hydroxygruppen enthalten. Zur Verwendung als Dispergiermittel werden die bei der Umsetzung erhaltenen Halbesten der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze
- 5 überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als
- 10 letztere verwendet man zweckmäßigerweise wäßriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wäßrigen Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form verwendet werden.
- 15 Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen mit Dispergiermitteln, worin a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Ganz besonders bevorzugt sind Zubereitungen mit Mitteln, in denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.
- 20 Bei den obengenannten Dispergiermitteln handelt es sich um an sich bekannte Verbindungen. Sie sind z.B. aus der US-A-4 218 218 bekannt.
- 25 Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Pyridinfarbstoffe, 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel und gegebenenfalls Wasser enthalten.
- 30 Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, eines Polyethylenglykols enthalten.
- 35 Geeignete Kohlenhydrate, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind z.B. Sorbit oder Glucose.
- 40 Geeignete Polyalkylenglykole, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind insbesondere Polyethylen- oder Polypropylenglykole, die beispielsweise ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 600 und insbesondere ca. 400 aufweisen. Gegebenenfalls können auch
- 45 Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere zur Anwendung gelangen.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen enthalten.

5

Geeignete ein- oder mehrwertige Alkohole sind in der Regel Alkanmono- oder -polyole, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und bis zu 4, vorzugsweise bis zu 3, alkoholische Hydroxygruppen aufweisen. Beispielfhaft sind zu nennen

- 10 Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Glycerin, Pentan-1,2,5-triol oder Hexan-1,2,6-triol.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen können z.B. Hilfsmittel, wie Konservierungsmittel, Anti-

- 15 oxidantien, Schaumverhinderungsmittel oder Mittel zur Regulierung der Viskosität sein. Diese Mittel sind an sich bekannt und handelsüblich. Wenn diese Mittel in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen zugegen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

20

Weiterhin können in bevorzugten Farbstoffzubereitungen auch Tenside zur Reduzierung der Oberflächenspannung und zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens im Tintenkopf zur Anwendung gelangen.

- 25 Bevorzugte Farbstoffzubereitungen enthalten Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphaten oder Alkindiolen.

30

Selbstverständlich beträgt die Summe der Bestandteile in den erfindungsgemäßen Farbstoffpräparationen jeweils 100 Gew.-%.

Sofern die Summe der Bestandteile der erfindungsgemäßen Farb-

- 35 stoffzubereitungen einen Wert ergibt, der kleiner als 100 Gew.-% ist, ist der restliche Bestandteil in der Regel Wasser.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 4 mm<sup>2</sup>/sec, vorzugsweise 2 bis

- 40 3,5 mm<sup>2</sup>/sec auf.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 30 bis 70 Nm/m, vorzugsweise 40 bis 60 Nm/m.

45



Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen liegt im allgemeinen bei 2 bis 11, vorzugsweise 3 bis 10.

Die Herstellung der neuen Farbstoffzubereitungen erfolgt auf an  
5 sich bekanntem Weg. So kann man den Farbstoff, beispielsweise in  
Form eines Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel und ge-  
gebenenfalls Polyethylenglykol in Gegenwart von Wasser mischen  
und in einer geeigneten Apparatur vordispergieren. Die  
resultierende Mischung kann dann in einer Mühle behandelt werden,  
10 um die gewünschte Größe der Farbstoffteilchen einzustellen.  
Schließlich kann man die EndEinstellung vornehmen, indem man noch  
entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyethylenglykol  
und/oder Kohlenhydrate und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zu-  
setzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit  
15 einer Porengröße von 1 µm, filtriert.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich in vor-  
teilhafter Weise als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den  
textilen Sublimations-Transferdruck.

20 Beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet  
man üblicherweise wäßrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt  
auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein  
kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch  
25 eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom  
zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein un-  
terbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei  
dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt ge-  
setzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder  
30 über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle  
(Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem  
ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Ver-  
fahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23  
bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrie-  
35 ben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbstoffzu-  
bereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren oder für das  
Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

40 Geeignete Substrate für das Ink-Jet-Verfahren sind neben Papier  
auch die im folgenden aufgeführten Trägermaterialien.

Beim textilen Sublimations-Transferdruck wird ein Muster zunächst  
45 auf einem Zwischenträger vorgebildet und anschließend durch Hit-  
zeeinwirkung auf einen Träger übertragen. Der Farbstoff kann so-  
wohl beim Transfer selbst als auch in einem anschließenden Fi-

xier- und Nachbehandlungsprozeß fixiert werden. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Band A26, Seiten 499 bis 501, beschrieben.

5

Geeignete Träger sind insbesondere textile Materialien, z.B. Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle,

10 Viskose oder Wolle, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern oder auch mit Kunststoffen beschichtete Träger, wie Metallfolien, Glas oder Keramik.

15 Die neuen Farbstoffzubereitungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Ink-Jet-Verfahren zu keiner Verstopfung der Düsen führen. Weiterhin erhält man bei ihrer Anwendung streifenfreie Drucke.

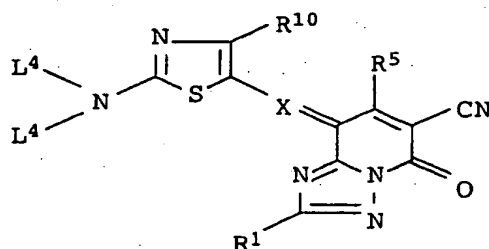
20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Farbstoffe:

Tabelle 1

25

30



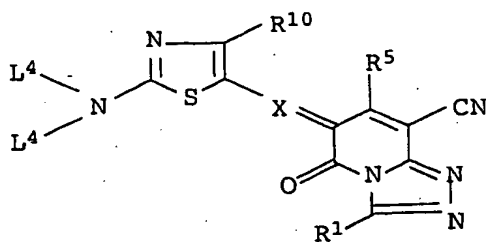
35

40

Farbstoff-Nr.	L <sup>4</sup> L <sup>5</sup> N	R <sup>10</sup>	X	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>
1	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
4	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> N	H	CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

45

Tabelle 2



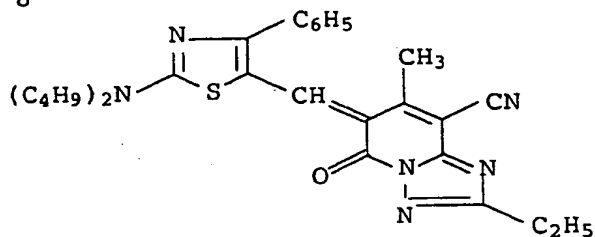
5

10

Farbstoff-Nr.	L <sup>4</sup> L <sup>5</sup> N	R <sup>10</sup>	X	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>
5	[ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH ] <sub>2</sub> N	CH (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH	CF <sub>3</sub>	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
6	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	CF <sub>3</sub>	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	CH <sub>3</sub>	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

15

Farbstoff Nr. 8



20

25

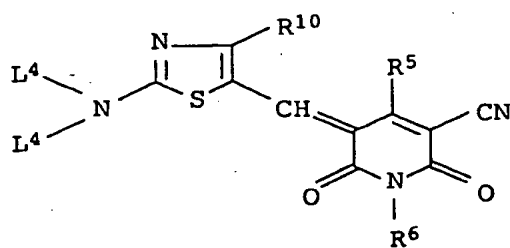
30

35

40

45

Tabelle 3



10

15

20

25

30

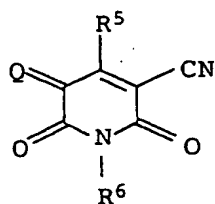
Farbstoff-Nr.	L <sup>4</sup> L <sup>5</sup> N	R <sup>10</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
9	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <math>\begin{array}{l} \diagup \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COCH}_3 \end{array}</math> </div>
11	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
12	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
13	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
14	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>
15	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
16	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <math>\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{H} \end{array}</math> </div>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
17	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
18	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
19	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CH] <sub>2</sub> N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

35

40

45

Tabelle 4



10

Farbstoff-Nr.	Q	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
20		CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
21		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
22		H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
23		CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
24		CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

35

40

45

## Dispergiermittel:

Als Dispergiermittel auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes kam ein Produkt zur Anwendung, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Beispiel 3 beschrieben ist (Dispergiermittel 1).

Als Dispergiermittel kam weiterhin ein wasserlösliches Dispergiermittel auf Basis von oxalkylierten Phenolen zur Anwendung, das in der US-A-4 218 218 als Beispiel 13 beschrieben ist (Dispergiermittel 2).

## A) Textile Applikation

## 15 Herstellung der Farbstoffzubereitung (Vorschrift 1)

15 g Farbstoff, 15 g Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht: 400), 7,5 g Dispergiermittel, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiarnstoff werden mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Danach wird der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 gestellt.

25 Anschließend wird die Mischung in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, so daß 99 % der Farbstoffteilchen eine Größe von kleiner 1 µm besitzen.

30 Zur Endeinstellung werden 26,7 g Mahlgut mit weiteren 4 g Polyethylenglykol (s.o.), 0,1 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,3 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiarnstoff und 20 g 70 gew.-%iger wäßriger Sorbitlösung versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein Sieb mit 35 einer Porengröße von 1 µm filtriert.

Man erhielt folgende Farbstoffzubereitungen. (Die Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente.)

40

45

Tabelle 5

	Zubereitung Nr.	
	1	2
5		
	Farbstoff Nr. 1	3 %
	Dispergiermittel 1	1,5 %
	Dispergiermittel 2	1,5 %
	Polyethylenglykol	6 %
10	70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit	20 %
	50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,2 %
	4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	0,5 %
15	vollentsalztes Wasser	69,1 %
	Gesamt	100 %

- 20 Die Farbstoffzubereitungen weisen folgende physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf.

Tabelle 6

	Zubereitung Nr.	
	1	2
25		
	pH-Wert	8,5
	Oberflächenspannung [mN/m]	45,9
30	Viskosität [mm <sup>2</sup> /sec]	2,54
	Teilchengrößenverteilung [µm] X 50	0,51
	Teilchengrößenverteilung [µm] nach Alterung a) X 50	0,55
35	Teilchengrößenverteilung [µm] nach Alterung b) X 50	0,52
	Tropfengewicht [ng] 10 Millionen Tropfen Minimum/Maximum	95/99
40	Dispersionsfaktor	> 99 %

## Testmethoden und Bewertungen

## 1) Oberflächenspannung

5

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

## 2) Viskosität

10

Die Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode (DIN 51662) bestimmt.

## 3) pH-Wert

15

Der pH-Wert wurde mit pH-Meter 763 der Fa. Knick bestimmt.

## 4) Teilchengrößenbestimmung

20

Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem CILAS Granulometer HR 850 der Fa. Alcatel gemessen.

## 5) Alterungsstabilität

25

Die Alterungsstabilität der Zubereitungen (Tinten) wurde nach 2 Methoden untersucht:

a) nach einem Wärmebelastungstest (Warmlagerung der Tinten für 3 Tage bei 60°C)

30

b) nach einem Gefrier-/Wärmebehandlungszyklus (Einfrieren der Tinten für 4 h bei -20°C und anschließende Wärmebehandlung für 4 h bei 70°C). Dieser Temperaturzyklus wurde jeweils 4 mal durchlaufen.

35

Nach beiden Alterungstests wurde die Teilchengrößenverteilung der belasteten Tinten mit der CILAS-Methode erneut ermittelt.

40

## 6) Kogationstest

45

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Tinten während des Druckvorgangs in den Düsen. Die Neigung der Tinten Ablagerungen und Verstopfungen in den Düsen zu bilden, wurde mit nachstehendem Test überprüft.



Als Testgerät wurden ein modifizierter Desk Jet Plus (Bubble Jet-Drucker) der Fa. Hewlett-Packard verwendet.

5 Zunächst wurde das mittlere Tropfengewicht in Abhängigkeit der, an die Düsen angelegten Spannung ermittelt. Anschließend wurden bei konstanter Spannung 1 Million Impulse an jede Düse gegeben und danach erneut das mittlere Tropfengewicht einer definierten Tropfenanzahl bestimmt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 10 mal wiederholt.

10 Bei idealem Verhalten der Tinten sollte das mittlere Tropfengewicht über den Versuchszeitraum konstant bleiben.

15 Die Veränderung des Tropfengewichtes der einzelnen Tinten ist in Tabelle 2 angeführt.

7) Dispersionsfaktor

20 100 ml der entsprechenden Tinte wurden für 7 Tage bei Raumtemperatur in einem Meßzylinder gelagert. Anschließend wurden 10 ml der Dispersion vom Boden und 10 ml von der Oberfläche entnommen und jeweils die Farbstärke photometrisch bestimmt.

25 Der Dispersionsfaktor errechnet sich aus Farbstärke der oberen Dispersion/Farbstärke der unteren Dispersion  $\times 100 = \text{Dispersionsfaktor}$ .

30 B) Applikation auf Papier

Herstellung der Farbstoffzubereitung (Vorschrift 2)

35 10 g Farbstoff, 5 g Dispergiermittel Nr. 1 und 135 ml Wasser werden in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen. Zur Endeinstellung wird soviel Wasser zugegeben, daß der Anteil an Farbstoff an der wäßrigen Präparation 3 Gew.-% beträgt.

Herstellung von Ink-Jet-Drucken auf Papier

40 Die Herstellung der Drucke erfolgte mit einem handelsüblichen Ink-Jet-Drucker der Firma Hewlett-Packard (HP 500) auf folgende handelsübliche Papiere

- 45
- a) Intercopy Papier
  - b) Claire Fontaine Papier
  - c) Premium Glossy Papier der Firma Hewlett-Packard

- d) Ink-Jet Papier der Firma Zweckform  
e) Spezialbeschichtetes Papier der Firma Epson

Außerdem wurden Druckversuche auf einem Papier f) vorgenommen, das wie folgt beschichtet wurde:

Intercoy Papier wurde zunächst mit einer 10 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol, gelöst in einer Mischung aus Toluol/Methylethylketon/Cyclohexanon (20:45:20 v/v/v) mittels einer 12 µm-Rakel, anschließend mit einer 5 gew.-%igen Lösung von Ethylhydroxyethylcellulose in Toluol/Ethanol (8:2 v/v) ebenfalls mittels einer 12 µm-Rakel und schließlich mit einer 5 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose mittels einer 24 µm-Rakel beschichtet.

Als Zubereitungen für die Druckversuche dienten die mit den Farbstoffen Nr. 1 bis 24 nach der Vorschrift 2 hergestellten Zubereitungen, die vor ihrer Anwendung jeweils mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt wurden.

Nach 24 h Trocknungszeit weisen die so hergestellten Drucke auf den obengenannten Papieren gute Abriebfestigkeit, gute Wasserechtheit sowie gute Lichtechtheit auf. Werden die Drucke zusätzlich getempert (30 sec bei 150°C), so wird eine deutliche Erhöhung der Farbstärke und der Brillanz beobachtet. Zudem erhöht sich die Abriebfestigkeit und die Lichtechtheit und man erhält eine egalere Färbung. Diese Beobachtungen sind auf den Papieren d) und e) besonders stark ausgeprägt.

Mit den Farbstoffen Nr. 9 und 10 wurden auf dem Papier e) nach der Temperung bei der Belichtung mit Normlicht NLD 65 (Einfallswinkel 10 grad) folgende Werte erhalten.

Tabelle 7

	Farbstoff-Nr.	
	9	10
L* (getempert)	59,12	55,51
L* (ungetempert)	67,71	62,56
C* (getempert)	74,35	80,04
C* (ungetempert)	68,16	62,67
HGD (getempert)	5,33	341,79
HGD (ungetempert)	357,00	337,35

Ähnlich günstige Ergebnisse werden mit den Farbstoffen 1 bis 8 sowie 11 bis 24 erhalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

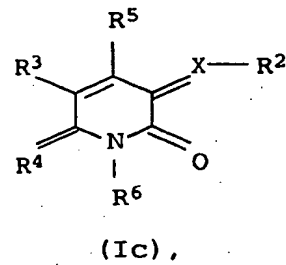
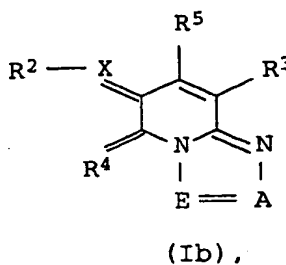
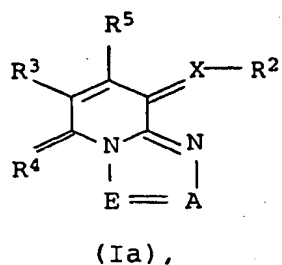
45

## Patentansprüche

1. Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Methinfarbstoffe, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser.
2. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Methinfarbstoffe, 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel und gegebenenfalls Wasser enthalten.
3. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-% eines Polyalkylenglykols enthalten.
4. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 10 bis 90 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen enthalten.
5. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.
6. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Methinfarbstoffe der Formel Ia, Ib oder Ic

35

40



enthalten, worin

45

X Stickstoff oder CH

einer der beiden Reste A oder E Stickstoff und der andere

- 5 einen Rest der Formel  $C-R^1$ , in der  $R^1$  für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hydroxy steht,
- 10  $R^2$  einen Rest aus der Benzol-, Indol-, Chinolin-, Aminonaphthalin-, Pyrrol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Aminothiophen- oder Diaminopyridinreihe,
- $R^3$  Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,
- 15  $R^4$  Sauerstoff oder einen Rest der Formel  $C(CN)_2$ ,  $C(CN)COOL^1$  oder  $C(COOL^1)_2$ , wobei  $L^1$  jeweils für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder Phenyl steht,
- 20  $R^5$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und
- 25  $R^6$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy oder einen Rest der Formel  $NL^2L^3$ , wobei  $L^2$  und  $L^3$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,
- 30 gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanoyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylsulfonyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl oder  $L^2$  und  $L^3$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl
- 40 substituiertes Succinimido, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Phthalimido oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, stehen, bedeuten.
- 45

7. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Ink-Jet-Verfahren.
8. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im textilen Sublimations-Transferdruck.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06420

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09B67/38 C09B67/46 C09D11/00 D06P1/00 B41M5/38

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09B C09D D06P B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 655 527 A (SEIREN CO LTD) 31 May 1995 cited in the application	1-5,7,8
Y	see page 13, line 1-55	6
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 87-054639 XP002057950 & JP 62 011 780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 20 January 1987 see abstract	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 1998

Date of mailing of the international search report

24/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06420

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9425  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 94-206738  XP002057951  &amp; JP 06 145 568 A (KANEBO LTD) , 24 May  1994  see abstract</p>	1-8
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9344  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 93-348635  XP002057952  &amp; JP 05 255 626 A (KANEBO LTD) , 5 October  1993  see abstract</p>	1-8
Y	<p>EP 0 727 463 A (BASF AG) 21 August 1996  cited in the application  see abstract</p>	1-8
Y	<p>DE 43 44 116 A (BASF AG) 29 June 1995  see abstract  &amp; WO 95 17470 A  cited in the application</p>	1-8
P,Y	<p>EP 0 764 695 A (BAYER AG) 26 March 1997  see abstract  see page 6, last paragraph  see page 7, paragraph 2</p>	1-8
A	<p>DE 31 40 521 A (BASF AG) 27 May 1982  see the whole document</p>	1-8
A	<p>DE 19 55 067 A (BAYER) 13 May 1971  see the whole document</p>	1-8
A	<p>DE 26 14 257 A (BASF AG) 27 October 1977  see examples 48-59</p>	1-8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0655527 A	31-05-95	JP 7207205 A	08-08-95
EP 0727463 A	21-08-96	DE 19504943 A	22-08-96
		JP 8245896 A	24-09-96
		US 5700757 A	23-12-97
DE 4344116 A	29-06-95	CN 1138344 A	18-12-96
		DE 59404172 D	30-10-97
		WO 9517470 A	29-06-95
		EP 0736069 A	09-10-96
		JP 9506918 T	08-07-97
		US 5719288 A	17-02-98
EP 0764695 A	26-03-97	DE 19535246 A	27-03-97
		JP 9136027 A	27-05-97
DE 3140521 A	27-05-82	NONE	
DE 1955067 A	13-05-71	AT 302506 A	15-09-72
		BE 758361 A	16-04-71
		CH 523311 A	31-05-72
		FR 2068936 A	03-09-71
		GB 1308163 A	21-02-73
		NL 7016017 A	05-05-71
DE 2614257 A	27-10-77	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Kennzeichen

PCT/EP 97/06420

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09B67/38 C09B67/46 C09D11/00 D06P1/00 B41M5/38

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09B C09D D06P B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 655 527 A (SEIREN CO LTD) 31.Mai 1995	1-5,7,8
Y	in der Anmeldung erwähnt	6
Y	siehe Seite 13, Zeile 1-55	
	---	
	DATABASE WPI	1-8
	Section Ch, Week 8708	
	Derwent Publications Ltd., London, GB;	
	Class A25, AN 87-054639	
	XP002057950	
	& JP 62 011 780 A (MITSUBISHI CHEM IND	
	LTD) , 20.Januar 1987	
	siehe Zusammenfassung	
	---	
	---/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Kennzeichen

PCT/EP 97/06420

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE-WPI  Section Ch, Week 9425  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 94-206738  XP002057951  &amp; JP 06 145 568 A (KANEBO LTD) , 24.Mai  1994  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1-8
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9344  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 93-348635  XP002057952  &amp; JP 05 255 626 A (KANEBO LTD) , 5.Oktober  1993  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1-8
Y	<p>EP 0 727 463 A (BASF AG) 21.August 1996  in der Anmeldung erwähnt  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1-8
Y	<p>DE 43 44 116 A (BASF AG) 29.Juni 1995  siehe Zusammenfassung  &amp; WO 95 17470 A  in der Anmeldung erwähnt  ---</p>	1-8
P,Y	<p>EP 0 764 695 A (BAYER AG) 26.März 1997  siehe Zusammenfassung  siehe Seite 6, letzter Absatz  siehe Seite 7, Absatz 2  ---</p>	1-8
A	<p>DE 31 40 521 A (BASF AG) 27.Mai 1982  siehe das ganze Dokument  ---</p>	1-8
A	<p>DE 19 55 067 A (BAYER) 13.Mai 1971  siehe das ganze Dokument  ---</p>	1-8
A	<p>DE 26 14 257 A (BASF AG) 27.Oktober 1977  siehe Beispiele 48-59  -----</p>	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 97/06420

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0655527 A	31-05-95	JP 7207205 A	08-08-95
EP 0727463 A	21-08-96	DE 19504943 A	22-08-96
		JP 8245896 A	24-09-96
		US 5700757 A	23-12-97
DE 4344116 A	29-06-95	CN 1138344 A	18-12-96
		DE 59404172 D	30-10-97
		WO 9517470 A	29-06-95
		EP 0736069 A	09-10-96
		JP 9506918 T	08-07-97
		US 5719288 A	17-02-98
EP 0764695 A	26-03-97	DE 19535246 A	27-03-97
		JP 9136027 A	27-05-97
DE 3140521 A	27-05-82	KEINE	
DE 1955067 A	13-05-71	AT 302506 A	15-09-72
		BE 758361 A	16-04-71
		CH 523311 A	31-05-72
		FR 2068936 A	03-09-71
		GB 1308163 A	21-02-73
		NL 7016017 A	05-05-71
DE 2614257 A	27-10-77	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**